

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP040000507
Your Ref.: 664080

PUBLICATION NUMBER : 02073871
PUBLICATION DATE : 13-03-90

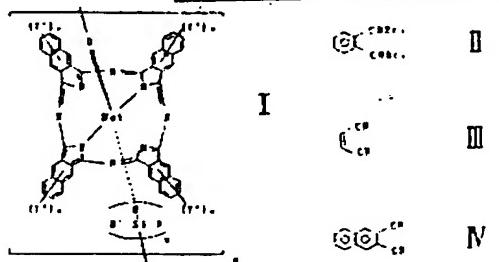
APPLICATION DATE : 08-09-88
APPLICATION NUMBER : 63223557

APPLICANT : YAMAMOTO CHEM INC;

INVENTOR : NISHIZAWA ISAO;

INT.CL. : C09B 69/10 B41M 5/26 G11B 7/24

TITLE : NAPHTHALOCYANINE POLYMER AND
OPTICAL RECORDING MEDIUM
USING THE SAME



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject polymer, having a specific structure, good compatibility with resins or solvents and capable of providing excellent optical recording media due to small wavelength dependence of reflectance when formed into a thin film.

CONSTITUTION: The objective polymer expressed by formula I [Met is Si(IV), Sn(IV), etc.; Y¹ to Y⁴ are alkyl, amino, etc.; R and R¹ are alkyl or aryl; P, Q, R and S are 0-6; n and m are 1-30]. The above-mentioned polymer is obtained by reacting, e.g., a compound expressed by formula II with a compound expressed by formula III and reacting the resultant compound expressed by formula IV in the presence of NH₃.NaOMe in methanol, further reacting the obtained compound expressed by formula V in the presence of SiCl₄ and a compound expressed by formula VI, then reacting the resultant dichloro derivative expressed by formula VII with NH₄OH and reacting the formed diol derivative expressed by formula VIII with a compound expressed by the formula RR'SiCl₂.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-73871

⑬ Int. Cl. 5

C 09 B 69/10
B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

識別記号

府内整理番号

B 7433-4H

A 8120-5D

7265-2H B 41 M 5/26

⑭ 公開 平成2年(1990)3月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ナフタロシアニンポリマー及びそれを用いた光記録媒体

⑯ 特 願 昭63-223557

⑰ 出 願 昭63(1988)9月8日

⑱ 発明者 伊藤 尚登 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑲ 発明者 榎本 堅 神奈川県逗子市久木4-10-8

⑳ 発明者 小口 貴久 神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7

㉑ 発明者 西沢 功 神奈川県横浜市栄区上郷町460-23-4-302

㉒ 出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉓ 出願人 山本化成株式会社 大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

㉔ 代理人 弁理士 若林 忠

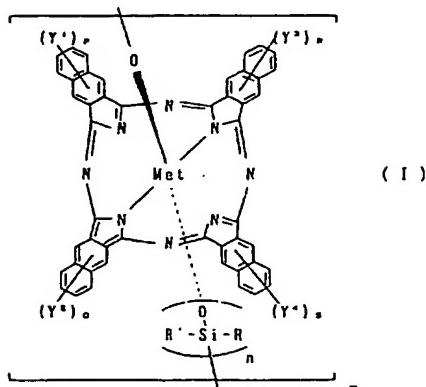
明細書

1. 発明の名称

ナフタロシアニンポリマー及びそれを用いた
光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 式 (I)



[式 (I) 中、Met は、Si(IV)、Sn(IV)、Ge
(IV)、Ti(IV) を表わし、Y¹、Y²、Y³、Y⁴ は
各々独立にアルキル基、アリール基、アラルキ

ル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリール
アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ア
リールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチ
オ基または複素環基（各基は置換基を有してい
てもよい）を表わし、R、R' は各々独立にアル
キル基、アリール基を表わし、P、Q、R、S は
各々独立に 0、1、2、3、4、5、6 の整数を表わ
し、n、m は各々独立に 1 ～ 30 の整数を表わ
す。】

で示されるナフタロシアニンポリマー。
2. 請求項 1 記載の式 (I) で示されるナフタロ
シアニンポリマーを記録層に含有してなる光記
録媒体。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、オプトエレクトロニクス材料として
有用なナフタロシアニンポリマー及びそれを記録
層に含む光記録媒体に関する。

【従来の技術】

近年、ナフタロシアニン系化合物はオプトエレ

特開平 2-73871(2)

クトロニクス材料として光ディスク、光カード、レーザープリンター、フィルター、保護収録、液晶表示材料などに用いられると共に熱線調製材料として農業フィルムにも用いられている。

しかしナフタロシアニン系化合物は、溶剤溶解性、樹脂との相溶性が不充分なため、利用範囲が限られていた。そこでナフタレン環にアルキル基を導入することにより（特開昭60-23451）、又中心金属のアキシアル位に置換基を導入することにより（Journal of American Chemical Society, 106巻、7404~7410頁 1984年刊）、溶剤あるいは樹脂溶解性の改良がはかられたが、改良は充分とはなっていなかった。

又前述の化合物を光記録媒体に応用した例としては、アルキルナフタロシアニン（特開昭61-25886）、シリコンナフタロシアニン（特開昭61-177287、-177288、-232448、-235188）が知られている。

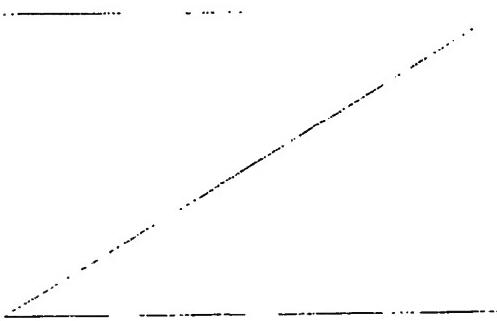
しかし前者は、反射率が低いという欠点を有しており、後者に利用されている化合物は、单独で

3

用いると反射率の波長依存性が大きくてレーザーの変動により読み出しが出来なくなるため、それを改良して波長依存性を小さくするようにポリマーとの混合使用が試みられていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は前記の問題点を解決すべくなされたもので、樹脂あるいは溶剤に対する相溶性が良好で、かつ、薄膜化した時に反射率の波長依存性の小さな化合物を得ること、さらにこの化合物を用いて良好な光記録媒体を製造することを目的とする。



4

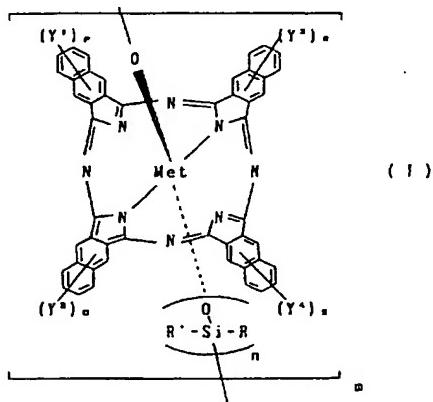
表わし、R、R'は各々独立にアルキル基、アリール基を表わし、P、Q、R、Sは各々独立に0、1、2、3、4、5、6の整数を表わし、n、mは各々独立に1~30の整数を表わす。)

で示されるナフタロシアニンとシリコーンの共重合ポリマーであり、他の発明はこれを用いた光記録媒体である。本発明の上記ナフタロシアニンポリマーは、溶剤及び樹脂溶解性が大きく、光記録媒体とした時の反射率の波長依存性が小さいため、良好な光記録媒体を得ることができる。

式(I)中のY¹、Y²、Y³及びY⁴で表わされる置換又は無置換のアルキル基の例としては、炭素数1~20の直鎖環状又は分岐の炭化水素基：メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、メトキシブチル基、フェノキシエチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数1~30のアルコキシアルキル基：メチルチオメチル基、フェニルチオメチル基、エチルチオエチル基、メチルチオブチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数1~30のアルキルチ

〔課題を解決する手段〕

即ち本発明の一つは、式(I)



〔式(I)中、Metは、Si(IV)、Sn(IV)、Ge(IV)、Ti(IV)を表わし、Y¹、Y²、Y³、Y⁴は各々独立にアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基または根素環基（各基は置換基を有していてもよい）を

5

—722—

6

特開平 2-73871(3)

オアルキル基：N-メチルアミノメチル基、N、N-ジメチルアミノメチル基、N、N-ジエチルアミノメチル基、N-ブチルアミノメチル基、N、N-ジブチルアミノメチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数1～30のアルキルアミノアルキル基：クロルメチル基、クロルエチル基、クロルブチル基、ソロメチル基、フロロエチル基、プロムメチル基、プロムエチル基、プロムブチル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化ブチル基などの炭素数1～20のハログノアルキル基：トリフロロメチル基、トリクロロメチル基、ジプロムメチル基、ペンタフロロエチル基、ヘプタフロロプロビル基などのバーハログノアルキル基などが挙げられる。

置換又は無置換のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基などのフェニル誘導体、ナフチル誘導体が挙げられ、置換又は無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

置換又は無置換のアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、N-, N-ジメチルアミノ基、N-, N-ジエチルアミノ基などの純炭素数1～30の直鎖又は分岐のアルキル基置換アミノ基：N-(ヒドロキシエチル)アミノ基、N-, N-ジ(ヒドロキシエチル)アミノ基、N-, N-ジ(メトキシエチル)アミノ基、N-, N-ジ(エトキシエチル)アミノ基、N-, N-ジ(メトキシエトキシエチル)アミノ基、N-, N-ジ(アセトキシエチル)アミノ基などのヒドロキシルアルキルアミノ基：アルコキシアルキルアミノ基：アシルオキシアルキルアミノ基が挙げられ、置換又は無置換のアリールアミノ基の例としては、アニリノ基、N-アルキルアニリノ基、アルキルフェニルアミノ基、アルコキシフェニルアミノ基、アルキルアミノフェニルアミノ基などが挙げられる。

置換又は無置換のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシリオキシ基、ヘプチ

B

置換又は無置換のアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アルキルフェニルオキシ基、アルキルアミノフェニルオキシ基、ハロゲン置換フェニルオキシ基、ニトロフェニルオキシ基、アルコキシフェニルオキシ基、アルキルチオフェニルオキシ基などが挙げられる。

置換又は無置換のアルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基などの炭素数1～30の直鎖又は分岐の炭化水素チオ基：メトキシメチルチオ基、メトキシエチルチオ基、エトキシエチルチオ基、ブトキシエチルチオ基、メトキシエトキシエチルチオ基などのオリゴアルコキシリカルキルチオ基：メチルチオメチルチオ基、エチルチオエチルチオ基などのオリゴアルキルチオアルキルチオ基：N、N-ジメチルアミノエチルチオ基、N、N-ジエチルアミノエチルチオ基、N-メチルアミノプロピルチオ基などのアルキルアミノアルキルチオ基：クロルエチルチオ基、プロムエチルチオ基、ヨウ化エチルチオ基、フッ化エチ

ルオキシ基、オクテルオキシ基のような炭素改
1～20の分岐又は直鎖の炭化水素オキシ基：メト
キシエトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキ
シエトキシ基、ブトキシエトキシ基、フェノキシ
エトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、
エトキシエトキシエトキシ基、メトキシエトキシ
エトキシエトキシ基、ヒドロキシエチルオキシ
基、ヒドロキシエトキシエトキシ基など一般式
 $R-(OCHR'CHK")-O-$ [式中、Rは水素原子、炭素
改1～6のアルキル基、K'及びK"は各々独立に水
素原子、メチル基、クロルメチル基、アルコキシ
メチル基、uは1～5の整数を表わす]で示され
るオリゴエチルオキシ誘導体：N、N-ジメチル
アミノエトキシ基、N、N-ジエチルアミノエト
キシ基、N、N-ジメチルアミノプロポキシ基な
どのアルキルアミノアルコキシ基；エチルチオエ
トキシ基、メチルチオエトキシ基、フェニルチオ
エトキシ基、メチルチオプロポキシ基、エチルチ
オプロポキシ基などのアルキルチオアルコキシ基
などが挙げられる。

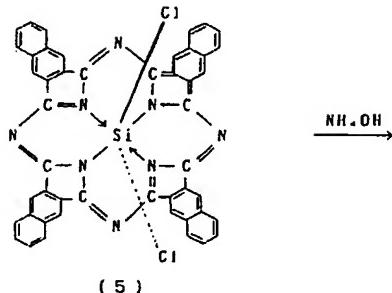
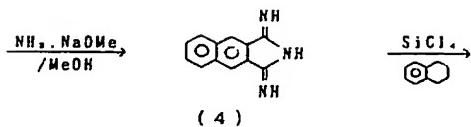
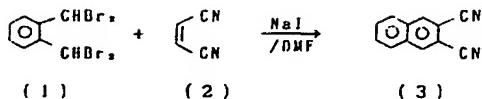
9

特開平 2-73871(4)

ルチオ基、ジクロロエチルチオ基などのハロゲン化アルキルチオ基などが挙げられ、置換又は無置換のアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、アルキルフェニルチオ基、アミノフェニルチオ基、アルキルアミノフェニルチオ基、アルコキシフェニルチオ基などが挙げられる。

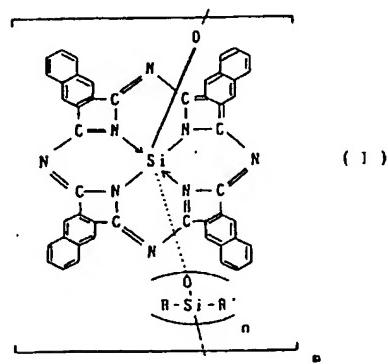
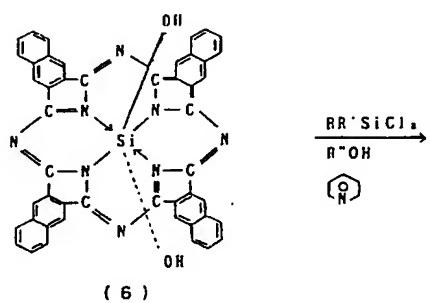
置換又は無置換の複素環基の例としては、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、フラン、ピロール、キノリン、ピリジンなどのヘテロ環が挙げられる。

本発明の前記式(1)で表わされるナフタロシ
アニンシリコーン共重合ポリマーは、スキーム1
に示すように既知の方法を利用して合成できる
〔①J. Am. Chem. Soc., 106, 740 (1984); ②
J. Org. Chem., 28, 3379 (1963)〕。



1

1 2



即ち、スキーム1に示すように化合物(I)を得るために、ジオール体(6)に $\text{RR}'\text{SiCl}_3$ を作用させているが、他の方法としては、 $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R}' \end{array}\right)_n$ で示されるポリ-又はオリゴシリコーンをジオール体(6)に作用させるか又は、シクロル体(5)にポリ-又はオリゴシリコーンを作用させることにより、(I)を得ることも可能である。

本発明のナフタロシアニンポリマー色素を用いて光記録媒体を製造する方法には、透明基板上に色素を塗布或いは蒸着する方法があり、塗布法としては、バインダー樹脂20重量%以下、好ましくは0%と、色素0.05重量%～20重量%、好ましくは0.5重量%～20重量%となるように溶媒に溶解し、スピンドルコーターで塗布する方法などがある。又蒸着方法としては、 10^{-6} ～ 10^{-7} torr、100～300℃にて基板上に色素をのせる方法などがある。

基板としては、光学的に透明な樹脂であればよい。例えばアクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、塩

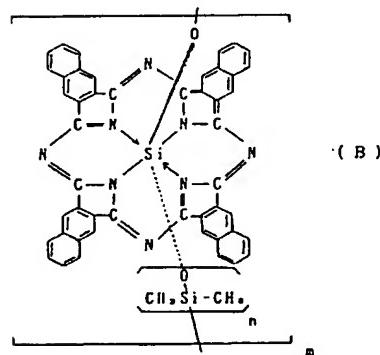
化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネイト樹脂、エチレン樹脂、ポリオレフィン共重合樹脂、塩化ビニール共重合樹脂、塩化ビニリデン共重合樹脂、ステレン共重合樹脂などが挙げられる。

又基板は熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂により表面処理がなされていてもよい。

塗布溶媒としては、ハロゲン化炭化水素（例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、ジクロロジフロロエタンなど）、エーテル類（例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパンノールなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）が好適に用いられる。

実施例

15



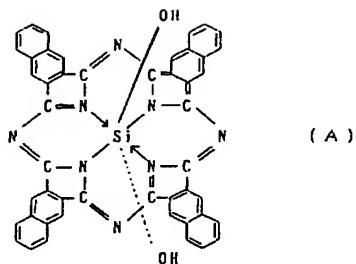
化合物（B）1重量部をクロロホルム100重量部に溶解し、光ディスク基板に塗布した。此の光記録媒体の反射率は、830nmで35%、感度は8mW、830nmのレーザーで50dB、耐久性は再生光0.5mWで100万回読み出しても変化がなかった。又、耐温熱性は温度60°C、湿度80%の条件で100時間変化がなかった。

実施例2

前記式（A）のシラノール体1g、ポリジメチルシロキサン（下式（C）（式中nは平均4））

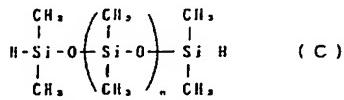
実施例-1

式（A）



で示されるシラノール体1g、ジメチルジクロロシラン5g、ブタノール500mgとピリジン20gを混合し、加熱還流した。室温に冷却後塩酸水200mlに排出し、ベンゼンにて抽出した。ベンゼン層からシリカゲルベンゼンによるクロマトグラフィにより下式の化合物（D）（nは平均4、mは平均5である）を500mg得た。CHCl₃中でのλ_{max}は775nmであった。

16



1gと塩化鉄100mgをジオキサン100g中で加熱反応し、前記式（B）と同一の化合物を得た。

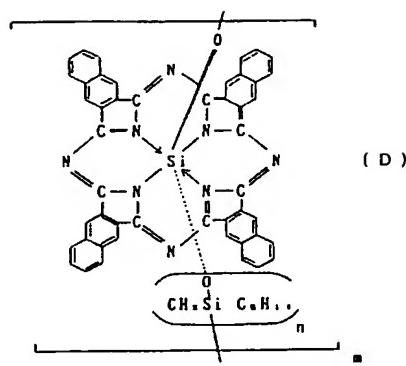
実施例-3

前記式（A）のシラノール体1g、メチル・ベンチルジクロロシラン5g、エタノール200mg、ピコリン50gを混合し、加熱反応した。生成物を塩酸水300mlに排出し、ベンゼンで抽出した。ベンゼン層からシリカゲルクロマトグラフィにより分離し、下式化合物（D）を600mg得た。nは平均6、mは平均7であった。

17

—725—

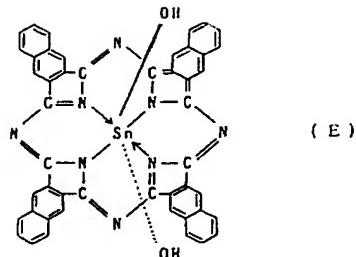
18



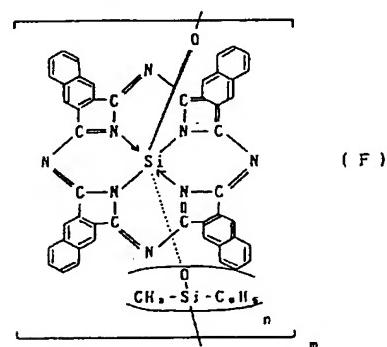
化合物 (D) 1重量部を四塩化炭素 200重量部に浴解し、光ディスク基板に塗布した。此の光記録媒体の反射率は830nmで33%、感度は8mW、830nmのレーザーで55dBであり、耐再生光安定性は0.5mWで100万回以上、耐温熱安定性は温度60°C、湿度80%で100時間以上であった。

実施例-4

下記式 (E) のスズナフタロシアニン 1g、メチルフェニルジクロロシラン 5g、オクタノール



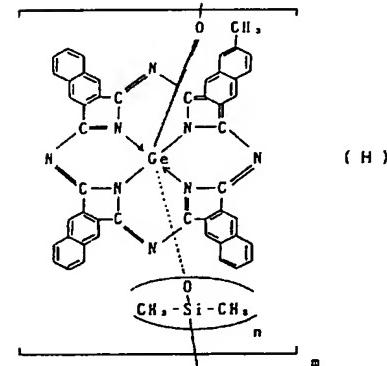
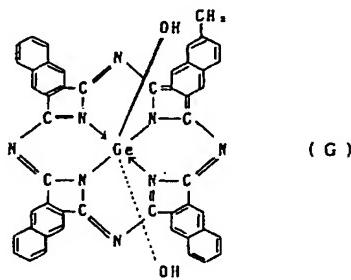
100mg ヒピコリン 50g を加热反応後、実施例-1と同様に処理して下式 (F) の化合物を得た。nは平均4、mは平均6であった。



19

実施例-5

実施例-1の化合物 (A) の代りに下式 (G) のグルマニウムナフタロシアニンを用いて同様に処理したところ、300mg の化合物 (H) を得た。nは平均6、mは平均3であった。化合物 (H) 2mgを1gのクロロホルムに浴解し吸光度を測定したところ、λ_{max} 773nmにおいて0.8であった。



21

—726—

22

実施例1、3、4、5で得られた化合物の特性とこれらを薄膜化した時の特性を第1表に示す。表から明らかなように、本発明化合物をガラス基板にスピンドルコートした薄膜の諸特性は、比較化合物のそれらにくらべていずれも良好であった。

特開平 2-73871(7)

第1表

本発明化合物 実施例-1 実施例-3 実施例-4 実施例-5 比較化合物 A (注-1) B (注-2) C (注-3)	λ_{\max} (CHCl ₃ 中の) (λ _{max} T%)	a b s (注-4)	反転率 (注-4) a b s	吸収率 (注-5) (λ _{max} T%)	(注-5) 耐温熱 性	(注-6) 耐温熱 性	耐熱性 PS PMMA (注-7)
実施例-1 775	1.0	○	○	40 35 33	良好 良好 良好	良好 良好 良好	良好
実施例-3 780	1.0	○	○	38 37 35	良好 良好 良好	良好 良好 良好	良好
実施例-4 770	1.1	○	○	36 37 35	良好 良好 良好	良好 良好 良好	良好
実施例-5 773	0.8	○	○	60 40 35	不良 不良 不良	不良 不良 不良	不良 不良 不良
A (注-1) 805	0.4	○	○	15 20 20	不 ^a 不 ^b 不 ^c	不 ^a 不 ^b 不 ^c	不 ^a 不 ^b 不 ^c
B (注-2) 775	0.5	○	○	15 20 20	不 ^a 不 ^b 不 ^c	不 ^a 不 ^b 不 ^c	不 ^a 不 ^b 不 ^c
C (注-3) 755	0.3	○	○	15 20 20	不 ^a 不 ^b 不 ^c	不 ^a 不 ^b 不 ^c	不 ^a 不 ^b 不 ^c

2 3

- (注-1) 特開昭61-25886 実施例-1の化合物
 (注-2) 特開昭61-177287 実施例-4の化合物
 (注-3) 特開昭61-232448 実施例-1の化合物
 (注-4) クロロホルム溶媒 2 mg/l にて測定した最大吸収波長 (λ_{\max} , nm) とその波長での吸光度 (abs) を表示した。
 (注-5) クロロホルム溶媒にて 2 g/l の濃度でガラス基板へスピニコートされた膜の基板面側よりの 830nm における反射率及び吸収率を示す。
 (注-6) (注-5) で作成した膜を 60°C, 90% の湿熱試験を 100 時間した後の反射率変化が 20% 以内を (○), 20~50% を (△), 50% 以上を (×) とした。
 (注-7) 耐熱性及び耐樹脂相溶性はポリスチレン (PS) またはポリメチルメタアクリレート (PMMA) の樹脂を加熱溶融して成型した時、色素が分解したか、あるいは溶解したかを目視して判定した。

2 4

第2表

実施例	Met	Y	P	R	R'	n	m
6	Si	n-C ₆ H ₁₃	1	CH ₃	C ₆ H ₅	4	5
7	Si	n-C ₆ H ₁₃	1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3	4
8	Si	t-C ₆ H ₃	2	CH ₃	C ₆ H ₅	7	8
9	Si	C ₆ H ₅	1	CH ₃	C ₆ H ₅	5	20
10	Si	OC ₆ H ₅	1	CH ₃	CH ₃	10	5
11	Sn	mix C ₆ H ₅	1	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	4	5
12	Sn	C ₆ H ₅	1	C ₆ H ₅	CH ₃	5	6
13	Sn	CH ₃	2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3	4
14	Sn	SC ₆ H ₅	1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	5	5
15	Sn	-OC ₆ H ₅ -OC ₆ H ₅	1	cycl-C ₆ H ₅	CH ₃	3	4
16	Ge	N(C ₆ H ₅) ₂	1	CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	4	7
17	Ge	C ₆ H ₅	2		CH ₃	5	6
18	Ge	CH ₃	6	CH ₃	C ₆ H ₅	8	7
19	Ge	C ₆ H ₅	2		C ₆ H ₅	5	4
20	Ge	OCH ₃	3	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4	4
21	Ti	C ₆ H ₅	1	CH ₃	C ₆ H ₅	7	6
22	Ti	OCH ₃	1	CH ₃	CH ₃	5	6

2 5

—727—

2 6

特開平 2-73871(8)

(発明の効果)

本発明によりナフタロシアニンとシリコーンを共重合させることによって得られるナフタロシアニンポリマーは、樹脂あるいは溶剤に対する相溶性が良好で、かつ、薄膜化した時に反射率の波長依存性が小さいので、これを用いて反射率、耐温性、耐熱・耐樹脂相溶性などにすぐれた特性を有する光記録媒体を提供することが可能となつた。

特許出願人 三井東庄化学株式会社

山本化成株式会社

代理人 若林忠